

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-060969

(43)Date of publication of application : 08.03.1989

(51)Int.Cl.

H01M 10/08

H01M 4/14

H01M 4/23

H01M 4/68

(21)Application number : 62-217164

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1987

(72)Inventor : TERADA MASAYUKI

SAITO SHINJI

HAYAKAWA TAKUMI

MIURA ASAHIKO

KOMAKI AKIO

(54) LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the overdischarge leaving performance by adding an alkaline metal ion or an alkaline earth metal in the electrolyte, applying the plating of a Pb-Sn alloy on the surface of a grid collector, and using a positive electrode plate which was soaked in a dilute sulfuric acid after formation.

CONSTITUTION: Although a resistance membrane is produced by a Pb-Sn alloy plating, SnO₂ acts as a conductor therein to enable the charging. On the other hand, in order to suppress the production of PbSO₄ at the interface of the grid and the active substance during the overdischarge leaving, the positive electrode plate after the formation is soaked in a dilute sulfuric acid at a specific density and temperature to maintain the conductivity between the grid and the active substance, and to produce α -PbO₂ at the interface of the grid and the active substance, preventing an easy production of PbSO₄ on the membrane as well as maintaining the conductivity between the grid and the active substance. Furthermore, the specific gravity of the electrolyte of the battery is dropped extremely after leaving in the overdischarge condition, and the resistance of the electrolyte is increased. Therefore, the presence of alkaline metal ions or an alkaline earth metal in the electrolyte contributes the improvement of the charging property together with the increase of the soluble rate of the PbSO₄.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-60969

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 10/08
4/14
4/23
4/68

識別記号

庁内整理番号

7239-5H
Q-7239-5H
7239-5H
A-6821-5H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 昭62-217164

⑰ 出 願 昭62(1987)8月31日

⑱ 発 明 者 寺 田 正 幸 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
⑱ 発 明 者 斉 藤 慎 治 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
⑱ 発 明 者 早 川 他 瑋 美 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
⑱ 発 明 者 三 浦 朝 比 古 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
⑱ 発 明 者 小 牧 昭 夫 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
⑲ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

電解液中にアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属のいずれか一方またはその両方が存在し、しかも集電体表面にPb-Sn合金メッキを施した電極を用い、さらにこの集電体を用いた極板を化成後、希硫酸中へ浸漬して得た正極板を具備することを特徴とする鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、鉛蓄電池における自己放電および過放電放電性能の向上に関するものである。

従来の技術

一般に、鉛蓄電池は長期間放置されたり、過放電後放置されると自己放電により充電不可能な状態となり、使用不能となることが多い。そこで、従来この欠点を改善するために、鉛蓄電池の格子合金や格子-活物質界面の処理工夫

がされている。例えば格子体のSbの含有量を減らしたり、Sbを含まない合金としてPb-Ca系合金を使用して自己放電を減少させている。

また、過放電放電性能を向上させる方策として、過放電放電後の電解液の電導度を増加させるアルカリ金属イオンを添加すること、格子体合金のSn含有量を増加させたり、格子表面のSn濃度を上げるために格子体表面にPb-Sn合金メッキを施すことや、化成した正極板を希硫酸中へ浸漬することなどが知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、過放電放電性能に対して、上記の単独手段での効果では不十分である。

問題点を解決するための手段

上記の問題点を解決するため、それぞれの効果を相乗させることをねらいとして電解液中にアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属あるいはその両者を添加し、格子集電体表面にPb-Sn合金メッキを施し、さらにこの電極を用いた正極板を化成後、希硫酸中へ浸漬したものを

て鉛蓄電池としたものである。

作用

鉛蓄電池は、充電せずに長期間放置すると自己放電が大きくなり、また、深い放電後放置されると同様に充電不能な状態になる。これは格子-活物質界面で Pb, PbO_2, H_2SO_4 による局部電池反応が起こる結果、非反応性の $PbSO_4$ が界面に形成されるからである。従って、過放電放置性能を向上させるには、 $PbSO_4$ の生成を抑制するか、生成しても格子-活物質間の導電性を維持させればよい。従来、Snは過放電放置性能に対して効果があると言われているが、格子合金中のSn濃度を増加させることは、大量のSnを必要とする。しかし、過放電放置性能に関するSnの効果は格子表面で作用すると考えられ、格子表面のSn濃度を上げれば、格子合金中のSn濃度を上げるのと同じ効果が期待できる。従って、格子表面にPb-Sn合金メッキを行なうことはより少ないSn量で過放電放置性能に対して大きな効果があると考えられる。

の機能を失なわないと考えられる。

また、過放電放置された電池の電解液比重は非常に下がっており、電解液抵抗が大きくなる。これは過放電放置後の充電性劣化の原因の1つとなる。従って、電解液中にアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属を存在させることは充電性向上に効果がある。加えて、これらの物質は $PbSO_4$ の溶解度を上げる作用があり、そのために格子-活物質間の $PbSO_4$ を溶解させ、充電性向上に寄与すると考えられる。

上記、3つの方法は過放電放置性能の向上に対する作用メカニズムが違うので、これらの方法を組み合わせることで、単独に用いる場合よりも、大きな効果が生じると考えられる。

実施例

本発明の一実施例を説明する。

格子体表面にPb-Sn合金メッキした場合において、酸浸漬の有無、電解液中のアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの有無による過放電放置後の充電性の比較とそれらの相乗効

また、Pb-Sn合金メッキにおける過放電放置性能への効果は、詳細は不明であるが、おそらくPb-Sn合金中のSnが溶出酸化して SnO_2 となって界面に存在するために抵抗皮膜が生成してもその中で SnO_2 が導電体となって充電を可能にするためと考えられる。従って、格子-活物質界面に生成する抵抗皮膜によって完全に格子体が絶縁されることはなく、電池格子体として実用上効果的に作用する。

一方、過放電放置中、格子-活物質界面の $PbSO_4$ の生成を抑止するために、化成後の正極板を所定濃度および温度の希硫酸中に浸漬することで正極板がある一定電位に保持され、格子-活物質界面に $\alpha-PbO_2$ を生成し、格子-活物質間の導電性を維持する一方、 $PbSO_4$ がその皮膜に生成しにくくなる方法がある。これは $\alpha-PbO_2$ が $\beta-PbO_2$ に比べて、放電反応に対して比較的不活性であり、充放電を繰り返しても $\alpha-PbO_2$ が $PbSO_4$ 化しないために、格子界面の $PbSO_4$ 化が抑制される。一方、 $\alpha-PbO_2$ は導電性があり、集電体としてはそ

果について調べた。電池は1.2Ah-6Vのものを使用し、8Ω定抵抗放電を24時間行ない、その後7日間放置し、その時の充電性能7.35V、CV充電(25℃)測定した。その結果、第1図に示すように、酸浸漬しない場合は、 Na^+ 、 Mg^{2+} 添加およびメッキ処理による効果は小さいが、酸浸漬処理を行ったものについては、メッキ処理および Na^+ 、 Mg^{2+} の添加により充電電流は若しく増加し、非常に効果があることがわかる。また、 Na^+ と Mg^{2+} の両者を添加したものは、それぞれ単独で添加したものより効果があった。従って、この実験では酸浸漬とメッキ処理および Na^+ 、 Mg^{2+} 添加の3者の相乗効果は明らかである。無水のアルカリ土類金属イオンと同様、結晶水の配位したアルカリ土類金属イオンの場合も同様な効果がある。

また、第2図に酸浸漬処理を行った電池と未処理品の電池(1.9Ah-12V)を完全充電し、これを65℃で15日間放置したときの1.25A放電での残存容量と放置日数の関係を示した。放置開始時には両者とも70分の容量を示しているが、15日

間経過すると、未処理品の容量は25分をきるが、酸浸漬品は40分の容量を保持しており、酸浸漬処理は自己放電に対しても大きな効果がある。つまりこの処理を施すことによって、未処理品を長期間放置によって生成する不導性酸化皮膜を初期段階で生成させる意義も有している。

発明の効果

上記3つの処理を施すことにより、過放電放置性能に対して、大きな相乗効果があり、工業的価値が非常に大きいものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はメッキ処理、酸浸漬、 Na^+ 、 Mg^{2+} 添加がおよぼす過放電放置後の充電性態を示し、斜線部は酸浸漬未処理品を示す。第2図は放置日数と残存容量の関係図である。

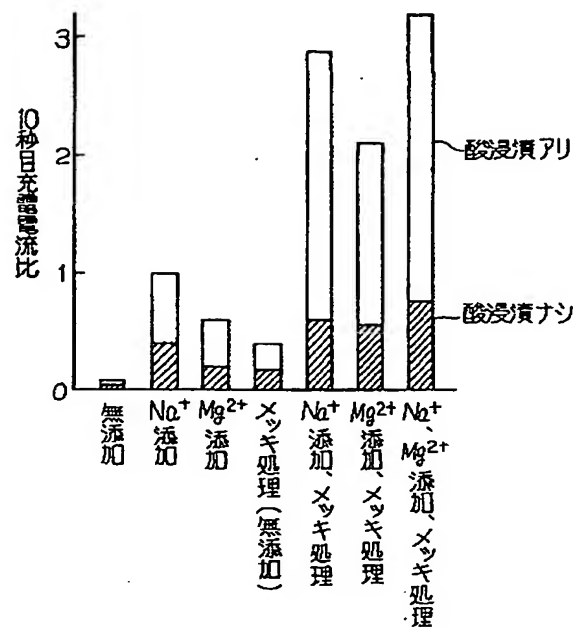
特許出願人

新神戸電機株式会社

代表取締役 齊木

學

第1図



第2図

